

Rec'd PCT/PTO 22 JUN 2004

10/500028



REC'D 27 FEB 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 63 902.3
Anmeldetag: 22. Dezember 2001
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-
Formulierungen
IPC: A 01 N 41/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

FAUST

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

5 Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Copolymeren auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) bzw. deren Salzen und Makromonomeren als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.

10

Pestizide Wirkstoffe mit überwiegend hydrophoben Gruppen und geringer Polarität sind in Wasser kaum lösliche Verbindungen. Die Formulierungsmöglichkeiten sind im wesentlichen auf emulgierbare Konzentrate (EC) und Suspensionskonzentrate (SC) eingeschränkt. Diese werden vom Anwender mit Wasser auf die gewünschte

15 Spritzkonzentration verdünnt und ausgebracht.

Wichtig für die notwendige Lagerstabilität der konzentrierten wässrigen Suspension ist eine feinteilige, konstante Partikelgröße der festen Wirkstoffe. Kristallisation führt zur Bildung größerer Partikel und damit zu Sedimentation und Bodensatzbildung, die die erforderliche gleichmäßige Verdünnbarkeit des Konzentrates verhindern und evtl.

20 auch das Filter und Düsensystem verstopfen.

Eine etwas andere durch Kristallisation bedingte Schwierigkeit tritt mit emulgierbaren Konzentraten auf. Diese normalerweise wasserfreien Konzentrate werden ebenfalls vom Anwender mit Wasser auf die gewünschte Spritzkonzentration verdünnt. Durch Wasserlöslichkeit des verwendeten organischen Lösemittels kann es dann zu starker

25 Kristallisation der Wirksubstanzen in der Spritzbrühe kommen. Effizienzverlust der Wirksubstanzen, Verstopfungsgefahr für Filter- und Düsensysteme und ein hoher Reinigungsaufwand sind die Folge.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und Makromonomeren hervorragend als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutzmittel geeignet sind. Dabei verhindern die Polymere ein Auskristallisieren der in den Pflanzenschutz-Formulierungen enthaltenen pestiziden Wirkstoffe (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide).

Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;

B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend

5 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,

ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cyclo-
aliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{100})-Kohlenwasserstoffrest
10 darstellt, und

iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden
basiert; und

C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach
olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor-
15 und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,

als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.

Bevorzugt enthalten die Makromonomeren B) einen hydrophilen Teil der auf
Polyalkoxiden, bevorzugt Polyethylenoxiden und /oder Polypropylenoxiden, basiert.

20 Als Salze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) eignen sich bevorzugt die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-,

Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkyl-
ammonium-Salze, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig

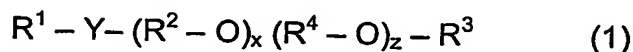
25 voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich von C_2 bis C_{10} variieren kann. Ebenfalls geeignet sind ein- bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad.

Als Salze besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammonium-Salze.

30 Der Neutralisationsgrad der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) beträgt bevorzugt 70 bis 100 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS).

Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren B) um solche der Formel (1)



worin

- 5 R^1 für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- [d.h. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$],
Methacryl- [d.h. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$], Seneciöyl- oder Crotonylrest;
 R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen;
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt
mit $x+z$ größer oder gleich 1;
- 10 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
 R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder
verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen $(\text{C}_1-\text{C}_{100})$ -
Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ -Kohlenwasserstoffrest, steht.
- 15 R^1 steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest.
 R^2 und R^4 stehen besonders bevorzugt für einen C_2 -oder C_3 -Alkylen-Rest.
 x und z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen
0 und 50, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1. Insbesondere bevorzugt gilt
 $5 \leq x+z \leq 50$.
- 20 R^3 steht besonders bevorzugt für einen aliphatischen $(\text{C}_4-\text{C}_{22})$ - Alkyl- oder
Alkenylrest, bevorzugt $(\text{C}_{10}-\text{C}_{22})$ - Alkyl- oder Alkenylrest;
einen Phenylrest;
einen $(\text{C}_1-\text{C}_{22})$ -Alkylphenylrest, bevorzugt (C_1-C_9) -Alkylphenylrest, besonders
bevorzugt (C_1-C_4) -Alkylphenylrest, insbesondere bevorzugt sec-Butyl- oder n-Butyl-
Alkylphenylrest;
- 25 einen Poly $((\text{C}_1-\text{C}_{22})\text{alkyl})$ phenylrest, bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_9)\text{alkyl})$ phenylrest,
besonders bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl})$ phenylrest, insbesondere bevorzugt
Poly $((\text{sec-Butyl})\text{phenylrest})$, ganz besonders bevorzugt Tris(sec-Butyl)phenylrest oder
Tris(n-Butyl)phenylrest; oder
- 30 einen Polystyrylphenylrest [d.h. Poly(phenylethyl)phenylrest], besonders bevorzugt
Tristyrylphenylrest [d.h. Tris(phenylethyl)phenylrest].

Insbesondere bevorzugt als Reste R^3 sind 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylreste und 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylreste.

Die Herstellung der Makromonomeren B) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung reaktiver Derivate ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt der Methacryl- oder Acrylsäure, mit den entsprechenden Hydroxygruppen-haltigen, gegebenenfalls alkoxylierten, Alkyl- oder Arylresten. Auch die ringöffnende Addition an die jeweiligen Carbonsäureglycidylester ist möglich.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymere noch weitere olefinisch ungesättigte Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltige Comonomere C).

Bevorzugt als Comonomere C) sind olefinisch ungesättigte Säuren oder deren Salze, bevorzugt mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt

15 Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Seneciosäure bzw. deren Salze. Bevorzugte Gegenionen sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und Tetraalkylammonium-Ionen, worin die Substituenten der Amine unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich C_2 bis C_{10} variieren kann.

20 Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad, sowie entsprechende Säureanhydride (auch gemischte) eingesetzt werden. Der Neutralisationsgrad der optionalen olefinisch ungesättigten Säuren C) kann 0 % bis 100 %, bevorzugt 70 und 100 Mol % betragen.

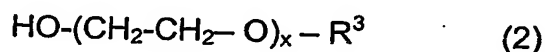
Weiterhin geeignet als Comonomere C) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt Acryl- und Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und Seneciosäure, mit aliphatischen, aromatischen oder cyclo-
30 aliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Ebenfalls geeignete Comonomere C) sind offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, bevorzugt N-Vinylformamid (NVF); N-Vinylmethylformamid; N-Vinyl-methylacetamid (VIMA);

- N-Vinylacetamid; N-Vinylpyrrolidon (NVP); N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxymethylmethacrylamid,
- 5 Hydroxyethylmethacrylamid und Hydroxypropylmethacrylamid.
Ebenfalls geeignet sind Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und [(2-Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (APTAC);
- 10 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen;
- Diallyldimethyldimethylammoniumchlorid (DADMAC); Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; und/oder Tetrafluorethylen.
- Auch geeignet sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter
- 15 Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate wie Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat; Allylverbindungen, z.B. Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure und/oder
- 20 Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der
- 25 Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und
- 30 Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- 5 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid und Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder
- 10 Methacrylamid.

Insbesondere geeignet als Makromonomere B) sind Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe

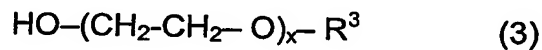
- | | | |
|----|---|--------------------|
| | (C ₁₀ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® C-080); |
| 15 | C ₁₁ -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® UD-080); |
| | (C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten | (Genapol® LA-070); |
| | (C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten | (Genapol® LA-110); |
| | (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® T-080); |
| | (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten | (Genapol® T-150); |
| 20 | (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten | (Genapol® T-110); |
| | (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten | (Genapol® T-200); |
| | (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten | (Genapol® T-250); |
| | (C ₁₈ -C ₂₂)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten; | |
| | iso-(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten; und | |
| 25 | C ₂₂ -Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten | (Mergital® B 25) |

Hierbei stehen die EO-Einheiten für Ethylenoxid-Einheiten. Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, bei Mergital® B25 um ein Produkt der Firma Cognis.

Ebenfalls besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

5 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



10

worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, oder einen Tris(styryl)phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

15

C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylamid, -Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid und Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat, Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

20

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) und Makromonomeren B) im Polymer kann zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere hoch hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere niedrig hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%.

30

Die Monomerenverteilung der Comonomere A), B) und C) in den Polymeren kann alternierend, statistisch, gradientenartig oder blockartig (auch Multiblock) sein.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere beträgt bevorzugt 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere vernetzt, d.h. in das Polymer ist mindestens ein Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen einpolymerisiert.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und

- 10 Triacrylate, z.B. Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat, Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

15

Die Herstellung der Polymere erfolgt bevorzugt durch radikalische Copolymerisation, z.B. Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation.

- 20 Besonders geeignet sind Polymere die durch Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, hergestellt wurden. Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich im Vergleich zu anderen Lösungsmittel eine spezifische Partikelgrößenverteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann

- z.B. durch Laserbeugung oder Siebanalyse bestimmt werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Korngrößenverteilung, wie sie durch
- 25 Siebanalyse bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner 212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und 26,6 % größer 850 Mikrometer.

- Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die
- 30 Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen

werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvalerionitril, sowie anorganische Peroxiverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in

- 5 Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

10

Bei der Verwendung als Kristallisationsinhibitor werden die Polymere bevorzugt in Mengen, bezogen auf die fertigen Pflanzenschutz-Formulierungen, von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

- 15 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Polymere können die Pflanzenschutz-Formulierungen einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide enthalten.

- Die Verwendung der Polymere als Kristallisationsinhibitoren ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Wirkstoffe aufgrund ihrer geringen Polarität bzw. hohen Hydrophobie in Wasser schwerlöslich sind und besonders stark zur Kristallisation neigen. Hier sind insbesondere die Wirkstoffe aus der Klasse der Sulfonate,

- beispielsweise Ethofumesat und Benfuresat; Anilide, beispielsweise Propanil; Phenylharnstoffderivate, z.B. Monuron, Diuron; Azole, z.B. Amitrol; Triazine z.B. Simazin und Atrazin; Propionsäurederivate, z.B. Dalapon; Carbamate; Pyrazolate; Tebuconazole; Hexaconazole; Phenmedipham; Desmedipham; Linuron; und Trifluralin zu nennen.

30

Bei den Pflanzenschutz-Formulierungen kann es sich um die verschiedensten Mittel handeln.

Bevorzugt sind emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME), Dispersionen und Mittel, die aus den

vorgenannten Mitteln durch Verdünnen mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, erhältlich sind.

- Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Verwendung insbesondere vorteilhaft ist bei emulgierbaren Konzentraten (EC) und Suspensionskonzentraten (SC).

- Die emulgierbaren Konzentrate (EC) lassen sich auf einfache Weise dadurch herstellen, dass man in das oder die vorgelegte/n Lösungsmittel die Wirksubstanz(en), das oder die Polymere und die übrigen Formulierungskomponenten eindosiert und unter Rühren löst.

- Bei der Anwendung der emulgierbaren Konzentrate (EC) werden die jeweils erforderlichen Volumina abgemessen, in Wasser verrührt und in Form ihrer verdünnten Emulsionen auf dem Feld ausgespritzt.

- Die Pflanzenschutz-Formulierungen können neben den pestiziden Wirkstoffen und den Polymeren weitere Zusatz- und Hilfsstoffe, beispielsweise Emulgatoren, Dispergiermittel, Lösungsmittel, Verdicker, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe, Antigelmittel, Netzmittel, Schutzkolloide, Dispergiermittel, Entschäumer und/oder Neutralisationsmittel enthalten.

- Als Emulgatoren und Dispergiermittel eignen sich nichtionische, amphotere, und anionische Tenside.

- Als nichtionogene Emulgatoren bzw. Dispergiermittel sind bevorzugt Anlagerungsprodukte von 2 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C Atomen und an Mono-, Di- und/ oder Trialkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 5 bis 50 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitan/Sorbitolmono- und diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte. Bevorzugt sind Alkylarylethoxylate (Arkopale®, Clariant GmbH), Nonylphenolethoxylate

(Synperonic® NP-4, Uniquema), Alkanoylethoxylate (Genapole®, Clariant GmbH) und Polyethylenoxid-Polypropylenoxid Blockcopolymere.

5 Als ampholytische Emulgatoren bevorzugt sind Di-Na-N-Lauryl- β -imidodipropionat und Lecithin.

10 Als anionische Tenside bevorzugt sind Alkylsulfate, bevorzugt mit (C₁₀-C₂₄)-Alkylkomponenten oder -Hydroxyalkylkomponenten, z.B. Alkylglycerinsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Oleylglycerinsulfate und Alkylarylsulfate, z.B. Alkylphenolethersulfate; Alkylsulfonate, bevorzugt mit (C₁₀-C₂₄)-Alkylkomponenten oder -Hydroxyalkylkomponenten; Alkylethersulfonate; Glycerinethersulfonate und Alkylbenzolsulfonate.

15 Als Dispergiermittel besonders geeignet sind Lignin-Sulfitablaugen und Ethylcellulose.

Als Lösungsmittel eignen sich bevorzugt aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Mineralöle, Paraffine, Alkylbenzole, beispielsweise Toluol, Xylol, Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, (C₆-C₁₆)-Aromatengemische, beispielsweise Solvesso-Reihe (ESSO) mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162-177°C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207°C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282°C), (C₆-C₂₀)-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, beispielsweise die Shellsol-Reihen, Typen T und K oder BP-n-Paraffine, ebenso halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise 25 Tetrachlormethan, Chloroform, Chlorbenzol, Chlortoluol, Methylenchlorid, Dichlorethan, Ester, beispielsweise Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylzitat und Phthalsäure(C₁-C₂₂)-alkylester, insbesondere Phthalsäure-(C₄-C₈-alkylester), Ester von Polyalkoholen, Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Alkylenmonoalkylether und -dialkylether wie z.B. 30 Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Di-n-butylformamid, Dimethylcapryl/caprinfettsäureamid und N-Alkylpyrrolidon, Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon, Isophoron,

Acetophenon, Methylethylketon, Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan, Polyglykole, tierische, pflanzliche und mineralische Öle.

Um die rheologischen Eigenschaften von wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Emulsionen oder Suspensionen einzustellen, werden in der Fachliteratur eine Vielzahl von unterschiedlichen Systemen angegeben. Bekannt sind beispielsweise Celluloseether und andere Cellulosederivate (z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose), Gelatine, Stärke und Stärkederivate, Natriumalginat, Fettsäurepolyethylenglykolester, Agar-Agar, Tragant oder Dextrine. Als synthetische Polymere kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyvinylamide, Polysulfonsäuren, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxide, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether, sowie diverse Mischungen und Copolymerisate aus den o.a. Verbindungen, einschließlich ihrer verschiedenen Salze und Ester. Diese Polymere können wahlweise vernetzt oder unvernetzt sein.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Preventol und Proxel, als Entschäumer beispielsweise Silan-Derivate, wie Poly-dimethylsiloxane und Magnesiumstearat oder perfluorierte Phosphon- oder Phosphinderivate.

Als Kältestabilisatoren können alle üblichen für diesen Zweck einsetzbaren Stoffe fungieren. Beispielhaft seien Harnstoff, Glycerin und Propylenglykol genannt.

Als Puffer kommen alle üblichen Säuren und deren Salze in Frage. Vorzugsweise genannt seien Phosphatpuffer, Carbonatpuffer, Zitratpuffer.

Die Pflanzenschutz-Formulierungen besitzen bevorzugt einen pH-Wert im Bereich 2 bis 12, besonders bevorzugt 3 bis 8.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Polymere als Kristallisationsinhibitor hemmend stabilisierten Pflanzenschutzmittel sind chemisch, physikalisch und sowie anwendungstechnisch ausgezeichnet lagerstabil.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

Beispiele

5

Beispiel 1: Polymer 1

In einem 1 L Quickfitkolben der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitrohre für Stickstoff und Ammoniakgas sowie Rückflussskühler versehen war wurden 500 g Toluol vorgelegt. Des weiteren wurden 3,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) vorgelegt und mit der äquivalenten Menge Ammoniak neutralisiert. Anschließend wurden 60,0 g Stearylacrylat und 30,0 g Isopropanol hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wird unter Rühren mit Stickstoff inertisiert und mittels Heizbad auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 3,0 g AIBN als Initiator zugegeben und unter weiterem Stickstoffspülen wurde auf 80°C erhitzt. Die Mischung wurde 4 h bei der angegebenen Temperatur unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktionsführung wurde das Produkt in einen Rotationsverdampfer überführt und das Lösemittel wurde durch Vakuumdestillation bei ca. 50°C entfernt.

Beispiel 2: Polymer 2

Analoges Vorgehen wie in Beispiel 1; des Weiteren wurden zur Vernetzung 1,0 g Trimethylolpropantriacyrlat (TMPTA) hinzugegeben.

Beispiel 3: Polymer 3

Analoges Vorgehen wie in Beispiel 1; anstelle von Stearylacrylat wurden jedoch 28,0 g eines Esters aus Acrylsäure und einem (C₁₂-C₁₄)-Fettsäurepolyglykolether mit 7 EO-Einheiten eingesetzt.

Beispiel 4: Anwendungsbeispiel

Herstellung eines kristallisationsstabilisierten Suspensionskonzentrates (SC) aus

43,60 g	Atrazin (99 %)
40,30 g	Demineralisiertes Wasser
2,10 g	®Dispergiermittel LFS
1,00 g	Polymer 1 aus Beispiel 1
1,50 g	®Defoamer SE 57

- 7,20 g ® Kelzan S (2 %ige wässrige Lösung)
- 4,30 g Ethylenglykol

Die Herstellung des SC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise. Bei Lagerung der Formulierung bei Raumtemperatur und 54°C kam es auch nach längerer Zeit zu keinerlei Kristallisation des Wirkstoffes und der damit verbundenen Sedimentation, was bei einer entsprechenden Formulierung ohne Polymer 1 nicht der Fall war.

10 Beispiel 5: Anwendungsbeispiel

Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates (EC) aus

- 42,00 g Dimethoat
- 45,00 g Cyclohexanon
- 6,00 g ® Emulsogen EL 360
- 15 6,00 g Xylol
- 1,00 g Polymer 2 aus Beispiel 2

Die Herstellung des EC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise. Bei Verdünnung des EC mittels Wasser unterblieb selbst bei Lagertemperaturen von 10°C über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein Auskristallisieren des Wirkstoffes, was bei Herstellung des oben genannten EC ohne Verwendung des Polymers 2 innerhalb von 30 min eintrat.

Beispiel 6: Anwendungsbeispiel

25 Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates (EC) aus

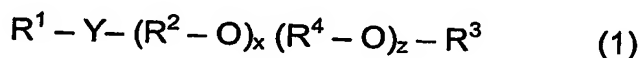
- 42,00 g Dimethoat
- 45,00 g Cyclohexanon
- 6,00 g ® Emulsogen EL 360
- 6,00 g Xylol
- 30 1,00 g Polymer 3 aus Beispiel 3

Die Herstellung des EC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise. Bei Verdünnung des EC mittels Wasser unterblieb selbst bei Lagertemperaturen von 10°C über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein Auskristallisieren des

Wirkstoffes, was bei Herstellung des oben genannten EC ohne Verwendung des Polymers 2 innerhalb von 30 min eintrat.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von
- 5 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
 B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
- 10 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
 ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cyclo-
 aliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
 iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und
- 15 D) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
- als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.
- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um solche gemäß Formel (1)



handelt, worin

- 30 R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecieryl- oder Crotonylrest;
 R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen,
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1;
 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{100})-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C_1 - C_{30})-Kohlenwasserstoffrest, steht.

5 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 R^1 für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für C_2 -Äthylen oder C_3 -Äthylen;

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x + z$ größer oder gleich 1;

10 R^3 für einen aliphatischen (C_4 - C_{22})- Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C_{10} - C_{22})- Alkyl- oder Alkenylrest; einen Phenylrest;

einen (C_1 - C_{22})-Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- und (n-Butyl)-Alkylphenylrest;

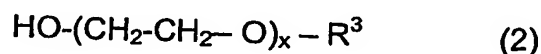
15 einen Poly((C_1 - C_{22})alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)phenylrest und Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

20 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Rest R^3 um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

25 6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

30 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- 5 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

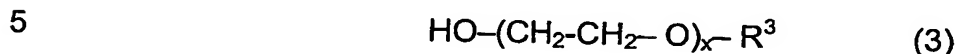
10

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe der (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten;
- 15 C₁₁-Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten; (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten,
- 20 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, (C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten und/oder
- 25 C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten handelt.

8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

- 30 A) Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

10 R^3 einen Poly((C_1 - C_{22})alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest, und Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

15 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

20 9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%, beträgt.

25 10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, beträgt.

30 11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.

12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

5 13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.

10 14. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenschutz-Formulierungen, bezogen auf die fertigen Formulierungen, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, Polymere enthalten.

15 15. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenschutz-Formulierungen als pestizide Wirkstoffe einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und Rodentiziden enthalten.

20 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den pestiziden Wirkstoffen um Sulfonate, Anilide, Phenylharnstoffderivate, Azole, Triazine, Propionsäurederivate, Carbamate, Pyrazolate, Tebuconazole, Hexaconazole, Phenmedipham, Desmedipham, Linuron und/oder Trifluralin handelt.

25 17. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME), Dispersionen handelt.

30 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um emulgierbare Konzentrate (EC) oder Suspensionskonzentrate (SC) handelt.

19. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um solche

handelt, die dadurch erhältlich sind, daß man emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME) oder Dispersionen mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, verdünnt.

5

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um solche handelt, die dadurch erhältlich sind, daß man emulgierbare Konzentrate (EC) oder Suspensionskonzentrate (SC), mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, verdünnt.

10

Zusammenfassung

Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-Formulierungen

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und Makromonomeren als Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-Formulierungen. Die Polymere verhindern ein Auskristallisieren der in den Pflanzenschutz-Formulierungen enthaltenen pestiziden Wirkstoffe (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide,
- 10 Molluskide, Nematizide und Rodentizide). Besonders vorteilhaft ist die Verwendung im Falle von emulgierbaren Konzentraten (EC) und Suspensionskonzentraten (SC).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ ~~LINES~~ **OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.